

**И.Н. ДЕМИДОВ**, докт. техн. наук, НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина,  
**В.А. ГУСАК**, ЗАО «Креатив», г. Кировоград, Украина

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОДСОЛНЕЧНОГО МАСЛА С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРОКСИДОВ**

Стаття присвячена пошуку шляхів зниження вмісту пероксидів в рослинних оліях, на прикладі соняшникової. Показано, що гідропероксиди соняшникової олії ефективно і швидко руйнуються у присутності кислот та карбонільованих сполук. Показано також, що соняшникова макуха та шрот містять у своєму складі речовини, що володіють антиоксидантними властивостями і ці речовини можна вилучити і сконцентрувати за допомогою водно-спиртового розчину.

The article is devoted to the search of ways of decline of content of suroxides in vegetable oils, on the example of sunflower. It shows that hydrosuroxides of sunflower-seed oil effectively and quickly collapse in presence of acids and carbonyl substances. It shows also that the sunflower mill cake and shrot contain in their composition matters which have antioksidative properties and these matters can be withdrawn and concentrate by hydroalcoholic solution.

Проблема получения масел и жиров с низким содержанием пероксидов давно и прочно занимает внимание исследователей во всем мире, так данный показатель качества особенно важен для получения салатных масел и процессов химической или энзимной переэтерификаций.

Решение данной проблемы ведется, как правило, по двум направлениям:

- первое – это защита масел от окисления путем применения антиоксидантов (синтетических или натуральных), и применения технологических приемов исключающих контакт масел с кислородом;
- второй – это снижение перекисного числа уже окисленных масел, но существующие процессы требуют высокой температуры, достаточного вакуума и применения отбельных глин.

Для решения проблемы по первому направлению объектами исследования были выбраны экстракты шрота и жмыха подсолнечника, они являются побочными продуктами масложировой промышленности, и благодаря этому дешевы и легкодоступны. О наличии в них природных антиоксидантов известно из литературы [1].

Экстракты растений представляют собой сложную смесь многих веществ обладающих различными свойствами. Очевидно, что та часть веществ, которые обеспечивают антиоксидантную активность экстракта, может изме-

няться в зависимости от условий проведения экстракции и состава экстрагента. Как показали предварительные исследования и многочисленные литературные данные, например [2] к факторам, влияющим на свойства экстрактов, в первую очередь следует отнести:

- температуру экстракции;
- время проведения экстракции;
- отношение количества экстрагента и растительного сырья;
- состав экстрагента.

В процессе ранее проведенных исследований были определены оптимальные условия экстракции биоактивных веществ из сырья растительного происхождения:

- температура экстракции 358 К;
- время проведения процесса 80 минут;
- количество растительного сырья 10 масс. %.

Для определения оптимального состава экстрагента был реализован ортогональный план второго порядка (ЦКОП). Факторами эксперимента являлись: концентрация спирта  $X_1$ , с интервалом варьирования от 2,64 до 93,6 масс. %; количество уксусной кислоты  $X_2$ , с интервалом варьирования от 0,98 до 6,02 мл. Функцией отклика являлся период индукции инициированного окисления подсолнечного масла с добавлением экстрактов, определенный на воллюметрической установке [3] и отражающий антиокислительную стабильность данной смеси. Концентрация экстрактов составляла 0,1 масс. % от количества модельной смеси использованной для окисления.

По данным эксперимента были получены следующие уравнения регрессии:  
Для шрота:

$$Y = 64,57 + 4,48X_1 - 0,29X_1^2 + 2,04X_2 - 0,29X_2^2;$$

Для жмыха:

$$Y = 67,29 - 3,29X_1 + 1,14X_2 - 0,39X_1^2 - 0,49X_2^2.$$

По уравнениям регрессии были определены оптимальные условия проведения экстракции и проведены контрольные опыты.

Период индукции для чистого масла составил 47 минут, данные контрольных опытов представлены в таблице 1.

Увеличение периода индукции, инициированного окисления образцов

масла с содержанием экстрактов жмыха и шрота по отношению к чистому маслу, составило соответственно 36 и 38 %. Таким образом, использование экстракта из подсолнечного шрота или жмыха позволяет более чем на треть увеличить срок хранения масла подсолнечного.

Таблица 1

Результаты проверочных экспериментов

Сырье для экстракции	Концентрация спирта, % масс.	Количество уксусной кислоты, мл	Период индукции, мин.
Шрот	93,6	6,02	64
Жмых	2,64	4,16	65

Для решения проблемы по второму направлению, предлагается проведение процесса разрушения пероксидных соединений совместно с процессами рафинации масла, а именно на стадиях нейтрализации или водной гидратации. Аппаратурная реализация данных процессов имеется практически на всех масложировых предприятиях, что в свою очередь делает данный способ разложения перекисных соединений легкодоступным.

Об антисептических свойствах меда известно издревле, это нас и натолкнуло на мысль проверки его на антиоксидантную способность, так же были проведены опыты с веществами, содержащими основную углевод меда – фруктозу (до 60 %): инвертным сиропом (содержание фруктозы до 40 %) и кристаллической фруктозой (до 99 %).

Эксперимент по разложению пероксидных соединений в подсолнечном масле проводился в круглодонной стеклянной колбе, снабженной мешалкой и регулируемым обогревом, температура реакции 75 °С. Контроль пероксидного числа (ПЧ), проводился через 15 минут, общая продолжительность реакции 100 минут. Результаты эксперимента представлены в таблице 2 и на рисунке.

Таблица 2

Результаты контрольного опыта

Фруктоза, г	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (80 %), мл	Вода, мл	ПЧ, моль 1/2 O <sub>2</sub> /кг		Снижение ПЧ, %	
X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	исх.	кон.	У теор.	У эксп.
0,15	0,3	0,0	34,3	0,32	100,2	99,07

Из приведенных результатов эксперимента разрушения пероксидных соединений видно, что основным действующим веществом данной реакции является фруктоза, так как степень разрушения пероксидных соединений воз-

растает с ее концентрацией в масле.

По всей видимости, механизм реакции таков: вследствие протонного катализа фруктозы, находящейся в кето-форме, происходит реакция Байера-Виллигера – разрушения гидропероксидов кетонами с образованием сложных эфиров и спиртов [4].

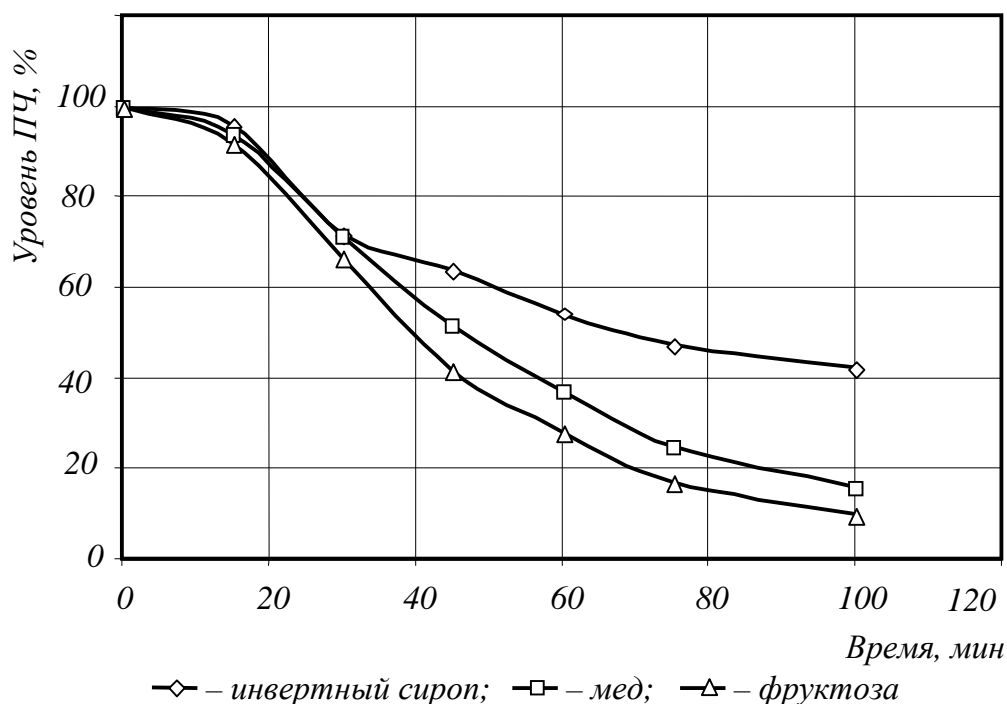


Рисунок – Снижения ПЧ подсолнечного масла в присутствии предложенных добавок:

$X_1$ – ввод фруктозы, г	0,10 – 0,20;
$X_2$ – ввод 80 %-й фосфорной кислоты, мл	0,27 – 0,30;
$X_3$ – ввод воды, мл	0,00 – 0,25.

Для определения оптимального состава вводимых для проведения реакции компонентов был реализован ортогональный план второго порядка (ЦКОП). Факторами эксперимента являлись: масса введенной фруктозы  $X_1$ , с интервалом варьирования от 0,1 до 1,0 г; количество введенной 80 % фосфорной кислоты  $X_2$ , с интервалом варьирования от 0,0 до 0,3 мл; количество прилитой воды  $X_3$ , с интервалом варьирования от 0,0 до 0,5 мл. Функцией отклика был выбран процент снижения перексидного числа подсолнечного масла за равный промежуток времени, отражающий эффективность процесса разрушения перексидных соединений.

Эксперимент проводился при следующих условиях:

- температура реакции  $70 \pm 5$  °С;
- время реакции 100 минут.

По данным эксперимента было получено следующие уравнения регрессии:

$$Y = 51,5 - 14,4X_1 + 19,9X_2 - 13,4X_3 - 6,14X_1X_2 - 5,7X_1X_3 + 3,9X_2X_3 + 5,38X_1^2 - 6,68X_2^2$$

По уравнению регрессии были определены оптимальные нормы ввода ингредиентов исходя из заданного уровня функции отклика  $Y_{\min} = 95 \%$ .

В точке оптимума был проведен контрольный опыт, результаты которого представлены в таблице 2, подтверждающий правильность выбранной математической модели.

Следовательно, в предложенных условиях, используя достаточно несложную дополнительную стадию обработки подсолнечного масла, можно снизить содержание пероксидных соединений в нём более чем на 90 %. Обращает на себя внимание то обстоятельство, что наряду с реакцией пероксидов с кето-группой фруктозы по механизму кислотного катализа, по всей видимости, происходят процессы свойственные антиоксидантам (фенольной природы), а именно обрыв цепей за счет отрыва протона гидроксильной группы, связанной с сопряженным атомом углерода.

Такая сопряженная с карбонильной группой гидроксильная группа есть в составе молекулы фруктозы, и при кислотном катализе возможен переход из гидрокси-карбонильной в енольную форму.

Подтверждение предложенного гипотетического механизма требует проведения ряда исследований на модельных смесях, по определению кинетических зависимостей реакции окисления масел и жиров, а именно определения периода индукции и констант скорости отдельных элементарных стадий реакции окисления.

**Вывод.** Таким образом, оптимизированы условия одной из стадий обработки для получения масел и жиров с низким пероксидным числом, с использованием дешевых и безвредных ингредиентов природного происхождения и с ведением процесса на типовом оборудовании.

**Список литературы:** 1. Демидов И.Н. Исследование антиоксидантных свойств этанольных и водно-этанольных экстрактов подсолнечного жмыха / И.Н. Демидов, С.Н. Маркелова, В. А. Ткаченко // Зб. наукових праць інституту олійних культур. – Запоріжжя, 1997. – С. 21 – 27. 2. Демидов И.Н. Антиоксидантные свойства и содержание фенольных соединений в растительных экстрактах / И. Н. Демидов, Л. А. Данилова, Л. А. Чернова // Пищевая промышленность. – 1992. – № 10. – С. 7 – 8. 3. Эммануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе / Н.М. Эммануэль, Е.Т. Денисов, З.К. Майзус. – М.: Наука, 1965. – 374 с. 4. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / П. Сайкс. – М.: Химия, 1991. – С. 142 – 144.